

(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 095 998 A3

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(88) Veröffentlichungstag A3:
08.05.2002 Patentblatt 2002/19

(51) Int Cl.7: C09K 11/80, C09K 11/78,
H01L 33/00, H05B 33/14

(43) Veröffentlichungstag A2:
02.05.2001 Patentblatt 2001/18

(21) Anmeldenummer: 00122549.9

(22) Anmelddatum: 16.10.2000

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE

Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 27.10.1999 DE 19951790

(71) Anmelder: Patent-Treuhand-Gesellschaft für
elektrische Glühlampen mbH
81543 München (DE)

(72) Erfinder:
• Ellens, Andries, Dr.
81735 München (DE)
• Zwaschka, Franz, Dr.
85737 Ismaning (DE)

(54) Leuchtstoff für Lichtquellen und zugehörige Lichtquelle

(57) Der erfindungsgemäße Leuchtstoff hat die Zusammensetzung:

SE = Y, Sc, Tb, Gd, La und/oder Lu;
0,0001 < x < 0,05;
0,01 < y < 0,2 gilt.

(SE_{1-x-y}Pr_xCe_y)₃(Al,Ga)₅O₁₂, wobei

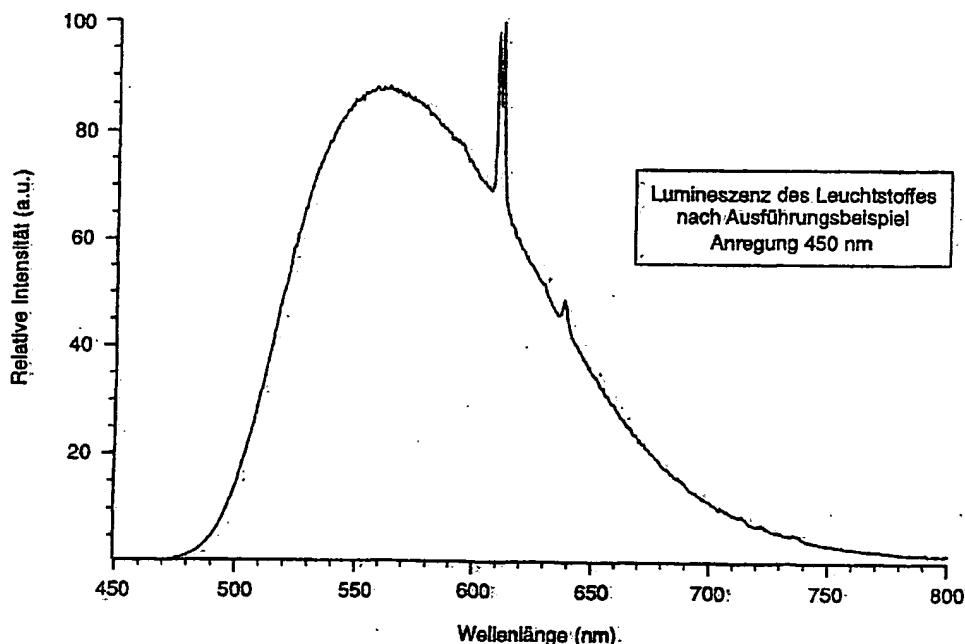


FIG. 1



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 00 12 2549

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE															
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrift Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.CI.7)												
P, A	WO 00 36051 A (ISIS INNOVATION ; DOBSON PETER JAMES (GB); WAKEFIELD GARETH (GB)) 22. Juni 2000 (2000-06-22) * Ansprüche 1-26 *	1,11,16	C09K11/80 C09K11/78 H01L33/00 H05B33/14												
A	US 4 550 256 A (BERKSTRESSER GEORGE W ET AL) 29. Oktober 1985 (1985-10-29) * Ansprüche 1-14 *	1,11,16													
A	GB 2 000 173 A (PHILIPS NV) 4. Januar 1979 (1979-01-04) * Ansprüche 1-14 *	1,11,16													
			RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int.CI.7)												
			C09K H05B H01L												
<p>Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 33%;">Recherchenort</td> <td style="width: 33%;">Abschlußdatum der Recherche</td> <td style="width: 34%;">Prüfer</td> </tr> <tr> <td>DEN HAAG</td> <td>15. März 2002</td> <td>Drouot-Onillon, M-C</td> </tr> <tr> <td colspan="3"> KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur </td> </tr> <tr> <td colspan="3"> T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument </td> </tr> </table>				Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	DEN HAAG	15. März 2002	Drouot-Onillon, M-C	KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument		
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer													
DEN HAAG	15. März 2002	Drouot-Onillon, M-C													
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur															
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument															

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 00 12 2549

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Orientierung und erfolgen ohne Gewähr.

15-03-2002

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0036051	A	22-06-2000	AU EP WO AU AU EP EP EP EP WO WO	1872200 A 1141171 A1 0036051 A1 1872100 A 5085500 A 1181342 A1 1141170 A1 0071637 A1 0036050 A1	03-07-2000 10-10-2001 22-06-2000 03-07-2000 12-12-2000 27-02-2002 10-10-2001 30-11-2000 22-06-2000
US 4550256	A	29-10-1985	DE EP JP	3461826 D1 0142931 A1 60144381 A	05-02-1987 29-05-1985 30-07-1985
GB 2000173	A	04-01-1979	NL AU BE BR CA DE ES FR IT JP JP JP	7707008 A 3737678 A 868362 A1 7803927 A 1110928 A1 2826788 A1 471027 A1 2395593 A1 1096774 B 1273585 C 54011085 A 59050195 B	28-12-1978 03-01-1980 22-12-1978 17-04-1979 20-10-1981 18-01-1979 16-02-1979 19-01-1979 26-08-1985 11-07-1985 26-01-1979 06-12-1984



(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 095 998 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

02.05.2001 Patentblatt 2001/18

(51) Int. Cl.⁷: C09K 11/80, C09K 11/78,
H01L 33/00, H05B 33/14

(21) Anmeldenummer: 00122549.9

(22) Anmeldetag: 16.10.2000

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 27.10.1999 DE 19951790

(71) Anmelder:

Patent-Treuhand-Gesellschaft für elektrische
Glühlampen mbH
81543 München (DE)

(72) Erfinder:

- Ellens, Andries, Dr.
81735 München (DE)
- Zwaschka, Franz, Dr.
85737 Ismaning (DE)

(54) Leuchtstoff für Lichtquellen und zugehörige Lichtquelle

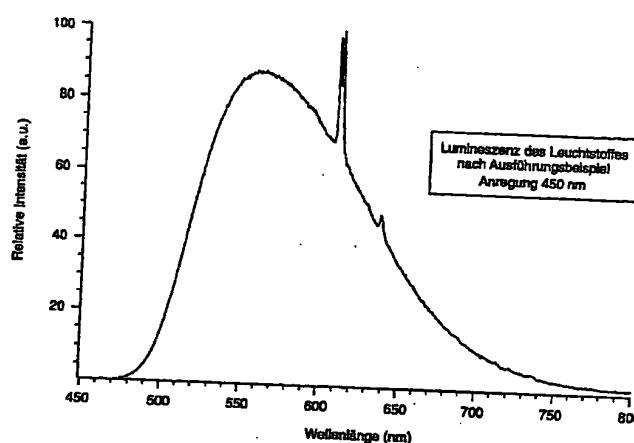
(57) Der erfindungsgemäße Leuchtstoff hat die
Zusammensetzung: $(SE_{1-x-y}Pr_xCe_y)_3(Al,Ga)_5O_{12}$, wobeiSE = Y, Sc, Tb, Gd, La und/oder Lu;
0,0001 < x < 0,05;
0,01 < y < 0,2 gilt.

FIG. 1

EP 1 095 998 A2

Beschreibung**Technisches Gebiet**

[0001] Die Erfindung geht aus von einem Leuchtstoff für Lichtquellen und zugehörige Lichtquelle gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 1. Es handelt sich dabei insbesondere um einen im langwelligen Bereich des Sichtbaren Spektralbereichs emittierenden Granat-Leuchtstoff für die Anregung durch kurze Wellenlängen im sichtbaren Spektralbereich. Als Lichtquelle eignet sich insbesondere eine Lampe (vor allem Leuchtstofflampe) oder eine LED (light emitting diode), die insgesamt beispielsweise weißes Licht erzeugt.

Stand der Technik

[0002] Aus der WO 98/05078 ist bereits ein Leuchtstoff für Lichtquellen und zugehörige Lichtquelle bekannt. Als Leuchtstoff wird dort ein Granat der Struktur $A_3B_5O_{12}$ eingesetzt, dessen Wirtsgitter als erste Komponente A aus mindestens einer der Seltenen Erdmetalle Y, Lu, Sc, La, Gd oder Sm besteht. Weiter wird für die zweite Komponente B eines der Elemente Al, Ga oder In verwendet. Als Aktivator wird ausschließlich Ce eingesetzt.

[0003] Aus der WO 97/50132 ist ein sehr ähnlicher Leuchtstoff bekannt. Als Aktivator wird dort entweder Ce oder Tb eingesetzt. Während Ce im gelben Spektralbereich emittiert, liegt die Emission des Tb im grünen Spektralbereich. In beiden Fällen wird das Prinzip der Komplementärfarbe (blau emittierende Lichtquelle und gelb emittierender Leuchtstoff) zur Erzielung einer weißen Lichtfarbe mit einem Halbleiterbauelement verwendet.

[0004] Schließlich ist in EP-A 124 175 eine Leuchttstofflampe beschrieben, die neben einer Quecksilberfüllung mehrere Leuchtstoffe enthält. Diese werden durch die UV-Strahlung (254 nm) oder auch durch die kurzwellige Strahlung bei 460 nm angeregt. Drei Leuchtstoffe sind so gewählt, daß sie sich zu weiß addieren (Farbmischung).

Darstellung der Erfindung

[0005] Es ist Aufgabe der vorliegenden Erfindung, einen Leuchtstoff gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 1 bereitzustellen, der beständig gegen hohe thermische Belastung ist und sich gut für die Anregung im kurzwelligen sichtbaren Spektralbereich eignet.

[0006] Diese Aufgabe wird durch die kennzeichnenden Merkmale des Anspruchs 1 gelöst. Besonders vorteilhafte Ausgestaltungen finden sich in den abhängigen Ansprüchen.

[0007] Im einzelnen wird erfindungsgemäß ein Leuchtstoff für die Anregung durch eine Strahlungsquelle vorgestellt; deren Emission im kurzwelligen optischen Spektralbereich liegt. Der Leuchtstoff hat eine

Granatstruktur $A_3B_5O_{12}$, und er ist mit Ce dotiert und aktiviert, wobei die zweite Komponente B mindestens eines der Elemente Al und Ga repräsentiert. Die erste Komponente A enthält ein Seltenenerdmetall SE aus der Gruppe Y, Sc, Gd, Tb, La und/oder Lu, wobei ein Anteil von maximal 5 Mol.-% von A durch Praseodym (Pr) ersetzt ist. Wegen der bei Pr zu beobachtenden Konzentrationslöschen ist vor allem ein Anteil von höchstens 5 Mol.-% zu empfehlen. Besonders günstig ist ein Anteil von höchstens 1 Mol.-%. Hierbei wirkt Praseodym als zweiter Aktivator neben Ce entsprechend der Formel $A_3B_5O_{12}:(Ce,Pr)$.

[0008] Vorteilhaft wird die erste Komponente A überwiegend (mehr als 75% Mol.-%) durch Yttrium u/o Lutetium gebildet um eine hohe Ausbeute zu erzielen. Daneben können Anteile von Tb, Sc, Gd u/o La zur Feinabstimmung verwendet werden. Besonders vorteilhaft ist die Zugabe von Tb zur Komponente A in geringen Mengen (0,1 bis 20 Mol.-%), da Tb die Temperatur-Löschen verbessert. Gute Ergebnisse liefert insbesondere ein Granat $(Y,Tb)_3Al_5O_{12}:(Ce,Pr)$.

[0009] Der erfindungsgemäße Leuchtstoff ist in einem weiten Bereich des blauen Spektralbereichs durch eine Strahlung im Bereich 420 bis 490 nm, insbesondere 430 bis 470 nm, anregbar. Eine besonders gute Anpassung lässt sich an eine Lichtquelle erzielen, deren Peakwellenlänge im Bereich 440 bis 465 nm liegt.

[0010] Der Leuchtstoff hat insbesondere eine Granatstruktur $(SE_{1-x-y}Pr_xCe_y)_3(Al, Ga)_5O_{12}$, wobei SE = Y, Sc, Tb, Gd, La und/oder Lu. Die Konzentration der beiden Aktivatoren sollte in folgenden Bereichen gewählt werden:

$$\begin{aligned} 0,00005 \leq x \leq 0,05; \\ 0,01 \leq y \leq 0,2. \end{aligned}$$

[0011] Die zweite Komponente B enthält vorteilhaft sowohl Ga als auch Al und kann zusätzlich In enthalten.

[0012] Es hat sich gezeigt, dass die Zugabe von Pr zum YAG:Ce Wirkkristall genau bemessen werden muss, da bei zu hoher Konzentration sich die Lichtausbeute erheblich verschlechtert; während bei zu geringer Konzentration kein merklicher Effekt der Rotverbesserung mehr auftritt. Einen guten Anhaltspunkt für die Bemessung des Pr bieten seine im Emissionsspektrum auftretenden Linien. Insbesondere sollte der Anteil des Praseodym und die Beschaffenheit des Wirtsgitters (Auswahl der A und B. Komponente so gewählt sein, dass im wesentlichen Linien des Pr unterhalb 650 nm im Emissionsspektrum erscheinen, insbesondere die beiden Linien des Pr bei 609 und 611 nm. Je kurzwelliger der Rotanteil gewählt werden kann, desto höher ist der visuelle Nutzeffekt, da die Augenempfindlichkeit zu langen Wellenlängen hin sehr stark abnimmt. Daher ist ein Rotanteil, der durch eine Emission bei einer Wellenlänge oberhalb 650 nm erzielt wird, also im Bereich 650 bis 700 nm, wesentlich ungünstiger.

[0013] Insbesondere sollte der Anteil des Praseo-

dym unter 0,3 Mol.-% liegen und insbesondere so gering gewählt sein, dass die beiden Linien des Pr bei 609 und 611 nm getrennt aufgelöst im Emissionsspektrum erscheinen. Zusätzlich kann auch bei geeigneter Dimensionierung des Pr-Anteils die Pr-Linie bei 637 nm im Emissionsspektrum erscheinen. Vorteilhaft sollte der Anteil des Praseodym über 0,02 Mol.-% liegen und so hoch gewählt sein, dass die Pr-Linie bei 637 nm deutlich im Emissionsspektrum erscheint. Denn dadurch wird ein zusätzlicher Beitrag im roten Spektralbereich erzielt neben den beiden anderen Hauptlinien des Pr bei 609 und 611 nm. Er sollte insbesondere mindestens 10 % des Beitrags der anderen beiden Linien betragen.

[0014] Die vorliegende Erfindung umfaßt auch eine Lichtquelle, die primär Strahlung im kurzweligen blauen Bereich des optischen Spektralbereichs emittiert, wobei diese Strahlung teilweise oder vollständig mittels eines oben spezifizierten Leuchtstoffes in längerwellige Strahlung konvertiert wird. Insbesondere liegt die primär emittierte Strahlung im Wellenlängenbereich 420 bis 490 nm, insbesondere 430 bis 470 nm. Vorteilhaft wird als primäre Strahlungsquelle eine blau emittierende Leuchtdiode verwendet, insbesondere eine LED auf Basis von InGaN, um eine weiße LED zu realisieren. Eine besonders gute Anpassung von Leuchtstoff und primärer Lichtquelle wird im Bereich einer Peakemission der LED im Bereich 440 bis 465 nm erzielt. Dies geschieht durch Kombination einer blauen LED (primäre Strahlungsquelle) mit einem oben spezifizierten Leuchtstoff, der durch die Strahlung der LED angeregt wird und dessen Emission (sekundäre Strahlungsquelle) die übrig bleibende blaue primäre LED-Strahlung zu weißem Licht ergänzt. Im Falle der Verwendung eines einzigen Pr-haltigen Leuchtstoffes sollte dieser hauptsächlich im Gelben breitbandig und im Roten zusätzlich schmalbandig emittieren. Im Falle der Verwendung zweier Pr-haltigen Leuchtstoffe sollte der eine hauptsächlich im Gelben breitbandig und im Roten zusätzlich schmalbandig emittieren (relativ geringer Pr-Gehalt) während der zweite Leuchtstoff eine Emissionskurve besitzt, die relativ dazu zu langerer Wellenlänge verschoben ist und einen relativ hohen Pr-Gehalt (mehr als 50 % mehr als der erste Leuchtstoff) besitzt. Insbesondere sollte die Konzentration des Pr im ersten Leuchtstoff so gewählt sein, dass nur die beiden Pr-Linien bei 609 und 611 nm in Erscheinung treten, während die Konzentration des zweiten Leuchtstoffes so gewählt werden kann, dass auch die zusätzliche Linie bei 637 nm erscheint und einen Beitrag liefert.

[0015] Ein Verfahren zur Herstellung des Leuchtstoffs umfaßt folgende Verfahrensschritte: Vermahlen der Oxide und Zugabe eines Flußmittels;

Erstes Glühen in Formiergas (Mischung aus H₂ und N₂);

Mahlen und Sieben;

Zweites Glühen.

[0016] Erfindungsgemäß wird ein Leuchtstoff für Lichtquellen, deren Emission im kurzweligen blauen Spektralbereich liegt, verwendet, der eine Granatstruktur A₃B₅O₁₂ besitzt und der mit Ce dotiert ist, wobei die zweite Komponente B mindestens eines der Elemente Al und Ga repräsentiert, wobei die erste Komponente A Praseodym enthält. Überraschenderweise hat sich herausgestellt, daß sich Praseodym (Pr) gut als zusätzlicher Aktivator im Wirtsgitter (erste Komponente A des Granats) eignet, beispielsweise bei blauer Anregung im Bereich 420 bis 490 nm. Der übliche Emissionsbereich des Basis-Leuchtstoffs vom Typ YAG:Ce-Material, dessen Dotierstoff Cer ist, ist breitbandig im Gelben. Durch die Anwesenheit des Pr³⁺ in Material vom Typ YAG:Ce³⁺ wird zusätzliches rotes Licht emittiert, wodurch der Farbort in einem größeren Bereich gesteuert werden kann und die Farbwiedergabe verbessert wird im Vergleich zu üblichen YAG:Ce-Materialien. Die rote Emission von Pr³⁺ ist möglich, weil das Pr-Ion Licht absorbiert, das vom ersten Aktivator, dem Ce-Ion, emittiert wird (vor allem bei den Wellenlängen 480 bis 500 nm), und wieder emittiert. Ein zweiter überraschenderweise vorhandener Transfermechanismus ist die direkte Energieübertragung vom Ce-Ion zum Pr-Ion. Hier wirkt das Ce-Ion als Sensibilisator für den zweiten Aktivator Pr.

[0017] Das weiße Licht wird beispielsweise durch Kombination einer Ga(In)N-LED mit dem Leuchtstoff YAG:Ce erzeugt. Dabei kann, abgesehen vom Pr, insbesondere Vitrium als Hauptbestandteil der ersten Komponente A des Granats in Alleinstellung oder zusammen mit mindestens einem der Seltenerdmetalle Tb, Gd, Sc, La u/o Lu verwendet werden.

[0018] Als zweite Komponente wird mindestens eines der Elemente Al oder Ga verwendet. Die zweite Komponente B kann zusätzlich In enthalten.

[0019] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird ein Granat A₃B₅O₁₂:(Ce,Pr) mit der stöchiometrischen Struktur

(SE_{1-x-y}Pr_xCe_y)₃(Al,Ga)₅O₁₂ verwendet, wobei

SE = Y, Gd, Sc, Tb, La und/oder Lu;

0,00005 ≤ x ≤ 0,05;

0,01 ≤ y ≤ 0,2 gilt.

[0020] Der Leuchtstoff absorbiert im Bereich 400 bis 500 nm, bevorzugt zwischen 430 und 470 nm, und kann so durch die Strahlung einer blauen Lichtquelle, die insbesondere die Strahlungsquelle für eine Lampe oder LED ist, angeregt werden. Gute Ergebnisse wurden mit einer blauen LED erzielt, deren Emissionsmaximum bei 420 bis 465 nm lag. Bei Verwendung von reinem YAG:Ce als Basis hat sich insbesondere ein

Bereich von 440 bis 465 nm bewährt, bei Verwendung von Anteilen an Lu und Ga wird eine Peakwellenlänge zwischen 420 und 450 nm empfohlen.

[0021] Dieser Leuchtstoff eignet sich besonders für die Verwendung in einer weißen LED, beruhend auf der Kombination einer blauen LED mit dem Granat-Leuchtstoff, der durch Absorption eines Teils der Emission der blauen LED angeregt wird und dessen Emission die übrig bleibende Strahlung der LED zu weißem Licht ergänzt. 5

[0022] Als blaue LED eignet sich insbesondere eine Ga(In)N-LED, aber auch jeder andere Weg zur Erzeugung einer blauen LED mit einer Emission im Bereich 420 bis 490 nm. Insbesondere wird als hauptsächlicher Emissionsbereich 430 bis 470 nm empfohlen, da dann die Effizienz am höchsten ist. 10

[0023] Durch die Wahl von Art und Menge an Sel tenerdmetallen SE ist eine Feineinstellung der Lage der Absorptions- und der Emissionsbande möglich. 15

[0024] In Verbindung mit Leuchtdioden eignet sich vor allem ein Bereich für x, der zwischen 0,0005 und 0,01 liegt. Der bevorzugte Bereich von y liegt bei 0,03 bis 0,1. 20

[0025] Der erfindungsgemäße Leuchtstoff eignet sich auch zur Kombination mit anderen Leuchtstoffen, vor allem Grün emittierenden Leuchtstoffen, beispielsweise mit einem Grünleuchtstoff wie Thiometallate, wobei vor allem Gallium als ein Bestandteil des Metallats in Frage kommt, sowie insbesondere auch mit anderen YAG:Ce-Leuchtstoffen, insbesondere eine Varietät, die im langwelligeren Bereich (rot) mehr emittiert. Es ist jedoch ein besonderer Vorteil, daß die Pr-Zugabe häufig die Verwendung eines weiteren Leuchtstoffs, der schwerpunktmaßig mehr im roten Spektralbereich emittiert, überflüssig macht. 25

Figuren

[0026] Im folgenden soll die Erfindung anhand mehrerer Ausführungsbeispiele näher erläutert werden. 40 Es zeigen:

- Figur 1 ein Emissionsspektrum eines Pr-haltigen Granat-Leuchtstoffs;
- Figur 2 ein Remissionsspektrum eines Pr-haltigen Granat-Leuchtstoffs;
- Figur 3 Emissionsspektren von Ce-aktivierten Granat-Leuchtstoffen mit unterschiedlichem Pr-Gehalt;
- Figur 4 ein Halbleiterbauelement, das als Lichtquelle für weißes Licht dient;
- Figur 5 ein Emissionsspektrum einer weißen LED, die den Leuchtstoff von Figur 1 enthält.

Beschreibung der Zeichnungen

[0027] Ein Ausführungsbeispiel eines erfindungsgemäßen Leuchtstoffs hat die Zusammensetzung

$(SE_{1-x-y}Pr_xCe_y)_3(Al,Ga)_5O_{12}$, wobei

SE = Y, Gd, Tb, Sc, La und/oder Lu;

0,00005 ≤ x ≤ 0,05;

0,01 ≤ y ≤ 0,2 gilt.

[0028] Der Leuchtstoff absorbiert im Bereich 400-500 nm und kann durch die Strahlung einer blauen LED (Emissionsmaximum zwischen 430-470 nm) effizient angeregt werden. Seine Emission besteht aus einer breiten Bande im Gelben mit einem Maximum bei etwa 550-570 nm und zusätzlichen scharfen Linien bei 609 und 611 nm, die dem Praseodym zuzuordnen sind. Eine weitere schwächere Linie des Pr findet sich im langerwelligen Rot bei 637 nm. 10

[0029] Figur 3 zeigt den Vergleich zwischen einem reinen YAG:Ce Leuchtstoff (1) und zwei Pr-haltigen Leuchtstoffen (2,3). Der erste mit Nummer (2) enthält 0,1 Mol.-% Pr, der zweite mit Nummer (3) 1 Mol.-% Pr, wobei der Anteil des Ce jeweils 4 Mol.-% beträgt. Deutlich macht sich bei hohem Pr-Anteil (Nummer (3)) die Konzentrationslöschung bemerkbar durch geringere Effizienz. Andererseits ist der unterschiedliche Anteil der Pr-Linien am Gesamtspektrum deutlich erkennbar. Bei etwa 0,5 Mol.-% Pr ist die Linie bei 637 nm nur noch schwach erkennbar. Im Vergleich zum reinen YAG:Ce Leuchtstoff wird ein Teil der emittierten Strahlung in die roten Linien des Pr gesteckt. 15

[0030] Der Aufbau einer Lichtquelle für weißes Licht ist in Figur 4 explizit gezeigt. Die Lichtquelle ist ein Halbleiterbauelement (Chip 1) des Typs InGaN mit einer Peakemissionswellenlänge von 465 nm mit einem ersten und zweiten elektrischen Anschluss 2,3, das in ein lichtundurchlässiges Grundgehäuse 8 im Bereich einer Ausnehmung 9 eingebettet ist. Die Ausnehmung hat eine Wand 17, die als Reflektor für die blaue Primärstrahlung vom Chip 1 dient. Die Ausnehmung 9 ist mit einer Vergussmasse 5 gefüllt, die als Hauptbestandteile ein Epoxidgießharz (80 bis 90 Gew.-%) und Leuchtstoffpigmente (weniger als 15 Gew.-%) des Typs (3) enthält. Weitere geringe Anteile entfallen u.a. auf Methylether und Aerosil. Das Spektrum dieser weißen LED ist in Figur 5 gezeigt. 20

[0031] Während die InGaN-LED (Peakemission bei 465 nm) mit einer Farbtemperatur von etwa 5500 K mit dem reinen Vergleichsleuchtstoff (1) eine Farbwiedergabe Ra = 75 und R9 = -15 erzielt, erreicht die LED mit dem Leuchtstoff (2) eine Farbwiedergabe von 80 und einen R9 von +3, obwohl der Leuchtstoff (3) noch bessere Werte für Ra und R9 erzielt, ist er aufgrund seiner erheblich geringeren Effizienz weniger gut geeignet. 25

[0032] Durch Variation des Anteils an Pr^{3+} (Anteil x) kann das Intensitätsverhältnis zwischen der gelben Bande und den roten Linien, und damit der Farbort, variiert werden.

[0033] Eine verbesserte Farbwiedergabe (im Ver-

gleich zu einem gleichen Basis-Leuchtstoff ohne Pr) wird bereits erzielt, wenn x relativ klein gewählt wird, insbesondere $x < 0,005$. Gute Ergebnisse hinsichtlich Effizienz liefert die Wahl von x bis maximal 0,01, insbesondere im Bereich $0,0005 < x < 0,005$.

[0034] Ein Ausführungsbeispiel für die Herstellung ist folgender Weg: Die Komponenten

32,48 g Y_2O_3

2,07 g CeO_2

0,051 g Pr_6O_{11}

26,41 g Al_2O_3

0,149 g BaF_2

0,077 g H_3BO_3

werden vermischt und in einer 250-ml-PE-Weithalsflasche mit 150 g Aluminiumoxidkugeln von 10 mm Durchmesser 2 h zusammen vermahlen. Die Mischung wird in einem bedeckten Korundtiegel 3 h bei 1550°C in Formiergas (Stickstoff mit 2,3 vol-% Wasserstoff) geglüht. Das Glühgut wird in einer automatischen Mörsermühle gemahlen und durch ein Sieb von 53 µm Maschenweite gesiebt. Anschließend erfolgt eine zweite Glühung für 3 h bei 1500°C in Formiergas (Stickstoff mit 0,5 vol% Wasserstoff). Danach wird wie nach der ersten Glühung gemahlen und gesiebt.

[0035] Der erhaltene Leuchtstoff entspricht der Zusammensetzung $(\text{Y}_{0,959}\text{Ce}_{0,04}\text{Pr}_{0,001})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. Er weist eine kräftig gelbe Körperfarbe auf. Ein Reflexions- und Emissionsspektrum sind als Figur 1 und 2 wiedergegeben.

Patentansprüche

1. Leuchtstoff für die Anregung durch eine lichtemittierende Strahlungsquelle, deren Emission im kurzwelligen optischen Spektralbereich zwischen 420 und 490 nm liegt, mit einer Granatstruktur $\text{A}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$, der mit Ce aktiviert ist, wobei die zweite Komponente B mindestens eines der Elemente Al und Ga repräsentiert, dadurch gekennzeichnet, daß die erste Komponente A ein Seltenerdmetall SE aus der Gruppe Y, Tb, La und/oder Lu enthält, wobei ein Anteil von maximal 5 Mol.-%, insbesondere höchstens 1, Mol.-% von A durch Praseodym ersetzt ist und wobei Praseodym als zweiter Aktivator neben Ce wirkt entsprechend der Formel $\text{A}_3\text{B}_5\text{O}_{12}:(\text{Ce}, \text{Pr})$.
2. Leuchtstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Komponente A zusätzlich Gd u/o Sc als nichtleuchtenden Bestandteil des Wirtsgitters enthält.

5 3. Leuchtstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die erste Komponente A überwiegend, insbesondere zu mehr als 75 Mol.-%, durch Yttrium gebildet ist.

10 4. Leuchtstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Leuchtstoff durch eine Strahlung im Bereich 430 bis 470 nm, insbesondere mit einer Peakwellenlänge im Bereich 440 bis 465 nm, anregbar ist.

15 5. Leuchtstoff nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die erste Komponente neben Y u/o Lu Anteile von Tb, Sc, Gd, u/o La verwendet, insbesondere einen Anteil 0,1 bis 20 Mol.-% Tb.

20 6. Leuchtstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein Granat der gesamten Struktur $(\text{SE}_{1-x-y}\text{Pr}_x\text{Ce}_y)_3(\text{Al}, \text{Ga})_5\text{O}_{12}$ verwendet wird, wobei

25 $\text{SE} = \text{Y}, \text{Sc}, \text{Tb}, \text{Gd}, \text{La}$ und/oder Lu;
mit einer Konzentration der beiden Aktivatoren Pr und Ce im Bereich:
 $0,00005 \leq x \leq 0,05$;
 $0,01 \leq y \leq 0,2$ gilt.

30 7. Leuchtstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die zweite Komponente B sowohl Al als auch Ga enthält, und insbesondere zusätzlich In enthält.

35 8. Leuchtstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil des Praseodym und die Beschaffenheit des Wirtsgitters so gewählt ist, dass im wesentlichen Linien des Pr unterhalb 650 nm im Emissionsspektrum erscheinen, insbesondere die beiden Linien des Pr bei 609 und 611 nm.

40 9. Leuchtstoff nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil des Praseodym unter 0,3 Mol.-% liegt und insbesondere so gering gewählt ist, dass die beiden Linien des Pr bei 609 und 611 nm getrennt aufgelöst im Emissionsspektrum erscheinen.

45 10. Leuchtstoff nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil des Praseodym über 0,02 Mol.-% liegt und so hoch gewählt ist, dass die Pr-Linie bei 637 nm im Emissionsspektrum erscheint.

50 11. Lichtquelle, die primär Strahlung im kurzwelligen Bereich des optischen Spektralbereichs im Wellenlängenbereich 420 bis 490 nm emittiert, wobei diese Strahlung teilweise oder vollständig mittels eines, insbesondere eines einzigen, Leuchtstoffs nach einem der vorhergehenden Ansprüche in sekundäre längerwellige Strahlung konvertiert wird.

12. Lichtquelle nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Strahlung mittels zweier Leuchtstoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 8 in längerwellige Strahlung konvertiert wird.

5

13. Lichtquelle nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet; dass sie folgende Merkmale besitzt, um eine weiß emittierende LED zu realisieren:

eine Lichterzeugungseinrichtung, insbesondere eine blau emittierende Leuchtdiode, die die primäre Strahlung emittiert;
 eine Wellenlängenumwandlungseinrichtung, die an die Lichterzeugungseinrichtung angeschlossen ist, wobei die primäre Strahlung in die Wellenlängenumwandlungseinrichtung ein dringt und dort teilweise in die sekundäre längerwellige Strahlung umgewandelt wird, wobei die Wellenlängenumwandlungseinrichtung mindestens einen, insbesondere einen einzigen, der Leuchtstoffe nach Anspruch 1 bis 8 umfasst, wobei die Wellenlängenumwandlungseinrichtung ferner eine Vergussmasse umfasst, in dem der oder die Leuchtstoffe dispergiert sind.

10

15

20

25

14. Lichtquelle nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die primär emittierte Strahlung im Wellenlängenbereich 430 bis 470 nm liegt.

30

15. Lichtquelle nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß als primäre Strahlungsquelle eine blau emittierende Leuchtdiode auf Basis von InGaN verwendet wird, deren Peakemissionswellenlänge im Bereich 440 bis 465 nm liegt.

35

16. Verfahren zur Herstellung eines Leuchtstoffs gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, gekennzeichnet durch folgende Verfahrensschritte:

40

- a. Vermahlen der Oxide und Zugabe eines Flußmittels;
 b. Erstes Glühen in Formergas;
 c. Mahlen und Sieben;
 d. Zweites Glühen;

45

50

55

6

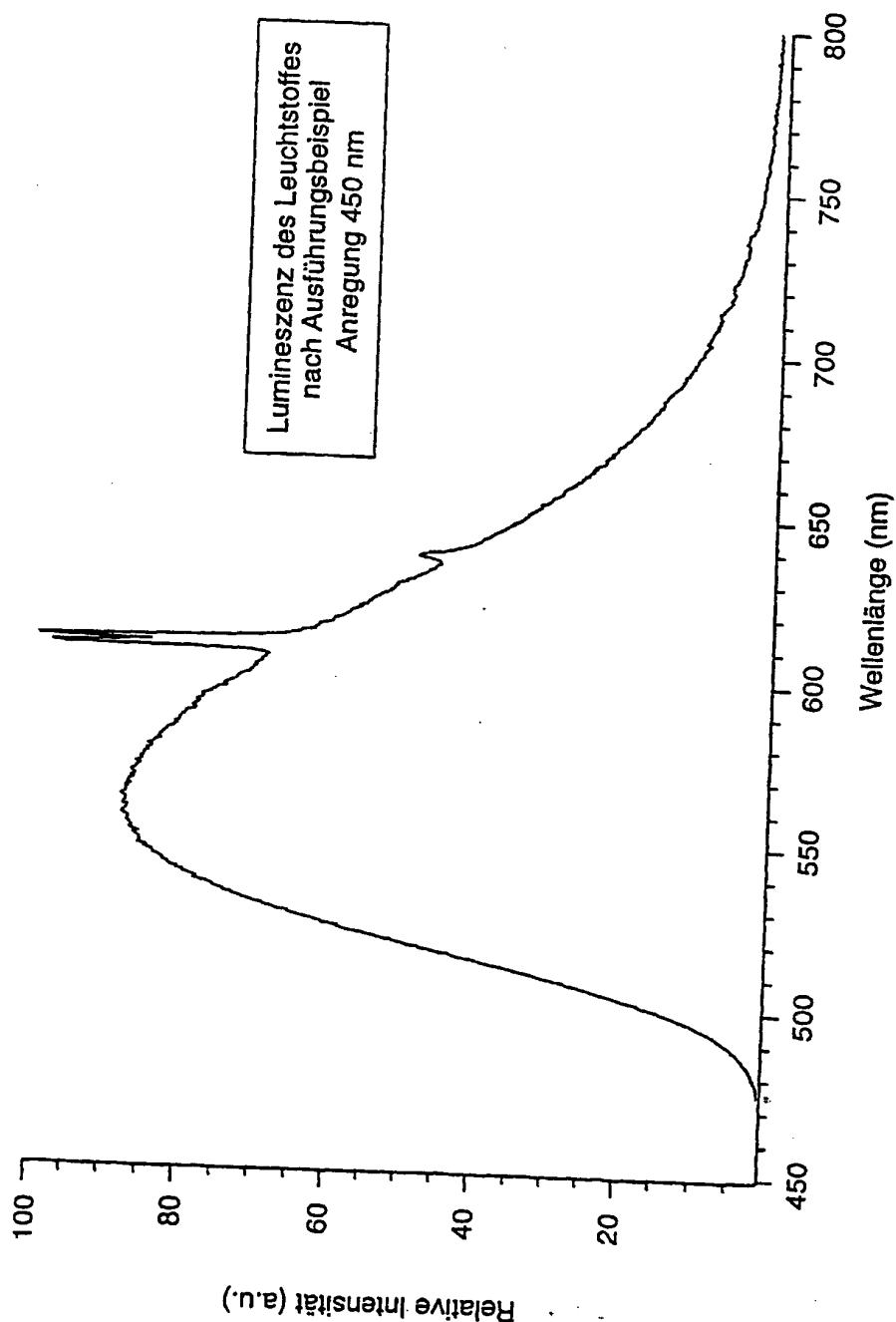


FIG. 1

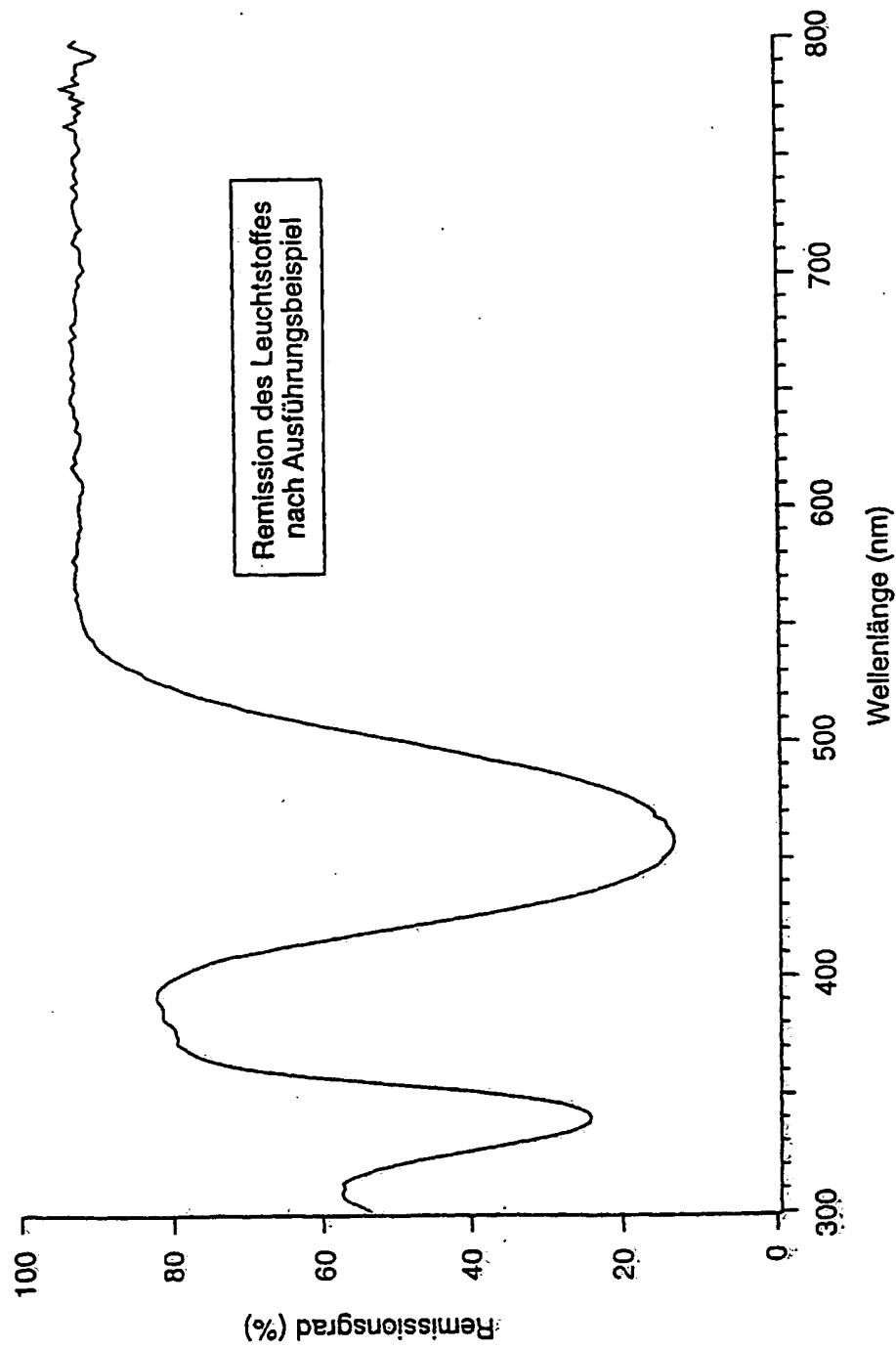


FIG. 2

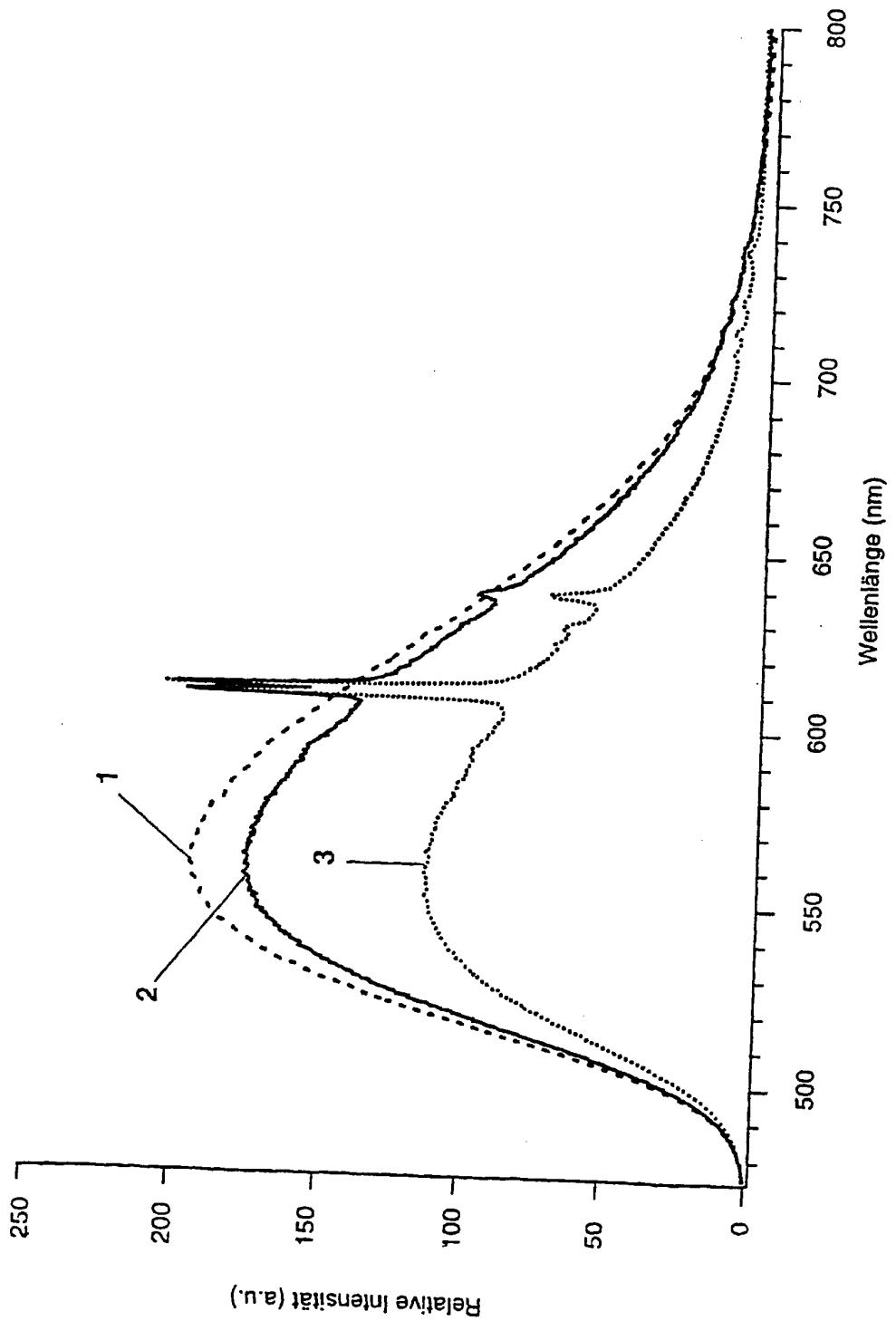


FIG. 3

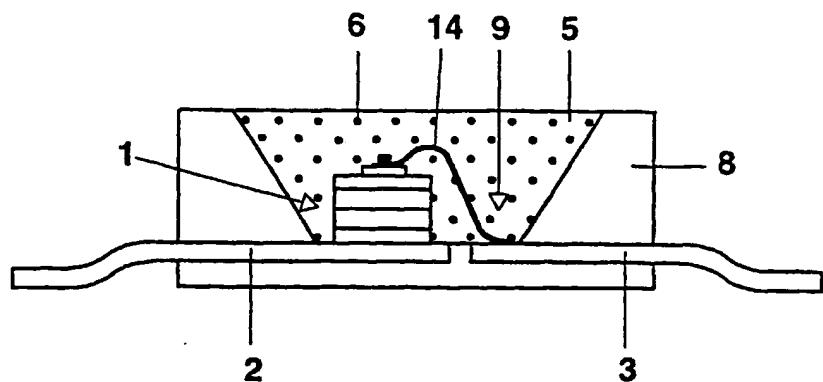


FIG. 4

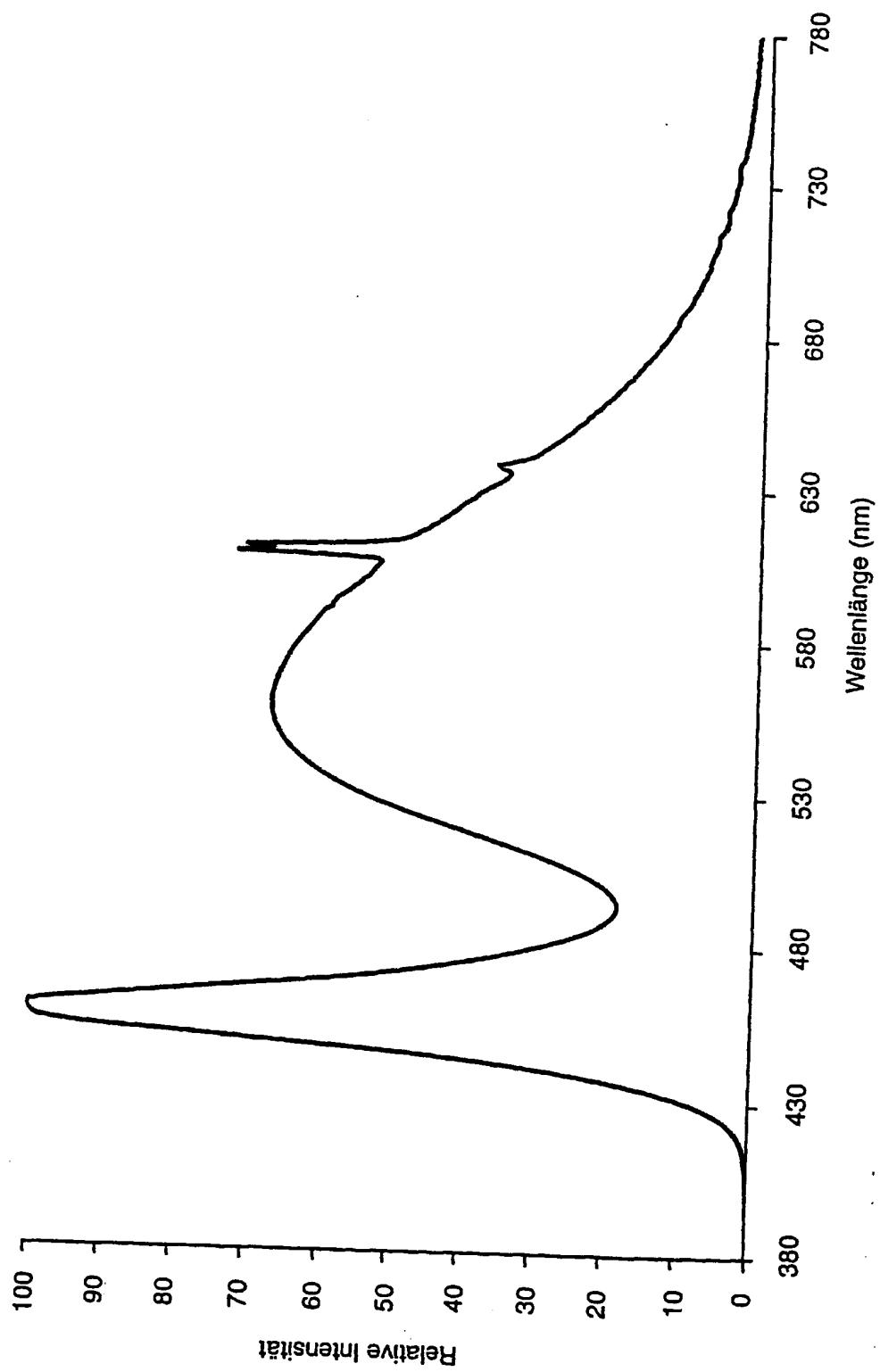


FIG. 5